

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000006301
PUBLICATION DATE : 11-01-00

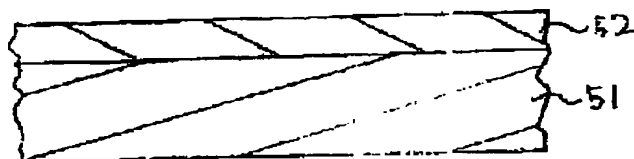
APPLICATION DATE : 26-06-98
APPLICATION NUMBER : 10180842

APPLICANT : TOPPAN PRINTING CO LTD;

INVENTOR : NIJIMA TETSUYA;

INT.CL. : B32B 9/00 B65D 65/18 C08J 7/04
C08J 7/06 C23C 14/10 C23C 16/42

TITLE : TRANSPARENT GAS BARRIER FILM,
ITS MANUFACTURE AND PACKAGING
BODY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To inhibit cracking of a barrier layer against stress such as tension or the like by forming a transparent gas barrier film by uniformly distributing a carbon in a thickness direction of a barrier layer which has a silicon oxide as main component and is provided on a transparent base film composed of polymer resin composition.

SOLUTION: A transparent base film 51 is composed of a polymer resin such as a polyethylene terephthalate, a biaxially oriented polypropylene, a biaxially oriented nylon or the like, and a layer composed of a silicon oxide is formed thereon by vacuum deposition. The layer composed of the silicon oxide formed by the vacuum deposition is formed by introducing 0.15-1.0 (molar ratio) of inactive gas to and amount of the silicon oxide vapor, and forming uniform and fine gaps in the vacuum deposition layer. Thereafter, a vapor of an organic silicon compound and an oxygen gas is used for performing CVD under appropriate conditions. Thereby a transparent gas barrier film, wherein a carbon is uniformly distributed in a thickness direction of a barrier layer 52 having the silicon oxide as a main component, is obtained.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.***** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A transparent gas barrier property film, wherein carbon is uniformly distributed over a thickness direction of this barrier layer in a transparent gas barrier property film which forms a barrier layer which uses a silicon oxide as the main ingredients at least in one side of a base film which consists of a transparent polymers resin composition.

[Claim 2]In a manufacturing method of a transparent gas barrier property film which has a barrier layer which uses a silicon oxide as the main ingredients, and from which carbon is uniformly distributed over a thickness direction, Form a vacuum deposition layer of a silicon oxide first, and, subsequently with a CVD method using a steam and oxygen gas of an organosilicon compound at least. A manufacturing method of a transparent gas barrier property film characterized by a thing of making it an oxidized silicon compound containing carbon uniformly distributed in the direction of vacuum deposition layer thickness of this silicon oxide for which a barrier layer is formed sequentially.

[Claim 3]A manufacturing method of a transparent gas barrier property film forming a vacuum deposition layer of a silicon oxide in non-oxidizing gas atmosphere in a manufacturing method of the transparent gas barrier property film according to claim 2.

[Claim 4]A manufacturing method of a transparent gas barrier property film, wherein non-oxidizing atmosphere gas at the time of forming a vacuum deposition layer of a silicon oxide in claims 2 and 3 in a manufacturing method of a transparent gas barrier property film of a statement is gaseous helium.

[Claim 5]A transparent gas barrier property film, wherein a heat seal layer is further provided on a barrier layer of a transparent gas barrier property film of claim 1.

[Claim 6]A transparent gas barrier property film, wherein it does not pass to a base film of an opposite hand of a barrier layer of a transparent gas barrier property film of claim 1 or claim 5 via a glue line but a supporting substrate layer is provided.

[Claim 7]A packed body, wherein bags are manufactured using a transparent gas barrier property film of claim 1, claim 5, or claim 6 and printing is performed if needed.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a transparent gas barrier property film which provided the barrier layer with PVD or a CVD method on the base film which consists of a transparent polymers resin composition, and a manufacturing method for the same.

In detail, it is related with a transparent gas barrier property film having advanced barrier property and pliability, a manufacturing method for the same, and a packed body so that it may be suitable for a real package of foodstuffs, drugs, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, the silicon oxide laminated film which provided the barrier layer which consists of a silicon oxide by PVD or CVD on the base film which consists of a transparent polymers resin composition has been suitably used as wrapping, such as foodstuffs and drugs, from the outstanding barrier property and transparency. Furthermore, these days, an expectation degree [conjointly as opposed to a silicon oxide laminated film in chlorine-based barrier materials, such as PVDC being evaded from the environmental problem] is increasing.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, there was a problem also in such a silicon oxide laminated film. If, as for it, a silicon oxide layer becomes precise too much, although a laminated film's own gas barrier property will become the outstanding thing, since the pliability of a silicon oxide layer is low, In restoration of the process and contents which perform printing, a lamination, etc. and are processed into a practical packed body, or the handling after a package, The crack occurred in the silicon oxide layer, it is the problem that the barrier property which was excellent in the first stage is unmaintainable, therefore the use which provides a protecting coat layer separately or requires excessive stress, such as bending, on a silicon oxide layer had restriction that it could not be used.

[0004]This invention was made in order to conquer the above problems, it controls a crack of a barrier layer also to stress, such as tension, and provides the transparent gas barrier property film which can maintain early high barrier property.

[0005]

[Means for Solving the Problem]In order to attain the above purposes, a transparent gas barrier property film given in this invention claim 1 makes it carbon uniformly distributed over a thickness direction of a barrier layer which uses as the main ingredients a silicon oxide provided on a transparent base film which consists of a polymers resin composition. While it had precise and high barrier property, advanced barrier property and pliability were made to have because you make it an organic component which is rich in pliability uniformly distributed in a film which consists of a silicon oxide which lacks in pliability.

[0006]A manufacturing method of the transparent gas barrier property film according to claim 2, Form a vacuum deposition layer of a silicon oxide first, and, subsequently with a CVD method using a steam and oxygen gas of an organosilicon compound at least. It is characterized by a thing of making it an oxidized silicon compound containing carbon uniformly distributed in the

direction of vacuum deposition layer thickness of this silicon oxide for which a barrier layer is formed sequentially.

[0007]A manufacturing method of the transparent gas barrier property film according to claim 3 forms a vacuum deposition layer of a silicon oxide to a transparent base film top which consists of a polymers resin composition in non-oxidizing gas atmosphere. By performing vacuum deposition of a silicon oxide under existence of a non-oxidizing gas, a very detailed crevice (pore) was able to be uniformly formed into this silicon oxide layer. When embedding an oxidized silicon compound containing an organic component into this detailed pore, you could embed uniformly and were able to make it carbon uniformly distributed over a thickness direction of a barrier layer by using a CVD method which used a steam and oxygen gas of an organosilicon compound at least.

[0008]A manufacturing method of the transparent gas barrier property film according to claim 4, It is what made this non-oxidizing gas gaseous helium, and a diameter of a gas molecule is small and a size of a very detailed crevice (pore) and a number (quantity) of control which are formed into this silicon oxide layer is made easy by using inactive gaseous helium.

[0009]The transparent gas barrier property film according to claim 5 is a transparent gas barrier property film, wherein a heat seal layer is further provided on a barrier layer of a transparent gas barrier property film of claim 1. Defective generating at the time of a lamination can be suppressed by using a transparent gas barrier property film of claim 1 to the minimum.

[0010]The transparent gas barrier property film according to claim 6 is a transparent gas barrier property film, wherein it does not pass to a base film of an opposite hand of a barrier layer of a transparent gas barrier property film of claim 1 or claim 5 via a glue line but a supporting substrate layer is provided. Defective generating at the time of a lamination can be suppressed by using a transparent gas barrier property film of claim 1 to the minimum.

[0011]The transparent gas barrier property film according to claim 7 is a packed body, wherein bags are manufactured using a transparent gas barrier property film of claim 1, claim 5, or claim 6 and printing is performed if needed. While becoming a packed body which a defect does not generate easily by using a transparent gas barrier property film of claim 1, degradation of a product by gas barrier of contents can be suppressed to the minimum.

[0012]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, the concrete embodiment of this invention is described.

[0013]As a transparent base film which consists of polymer resin used in this invention, Usually, the transparent high polymer film well used as a film for a package. For example, it has mechanical strengths, such as polyethylene terephthalate (PET), biaxial-stretching polypropylene (OPP), and biaxial-stretching nylon (ONy), and dimensional stability, and smooth nature is excellent and a film with little quantity of an additive agent is preferred. As pretreatment for improving adhesion with a barrier layer, corona treatment, low-temperature plasma treatment, ion bombardment processing, etc. may be performed to the surface of this transparent high polymer film, and a chemical treatment, solvent treatment, etc. may be further performed to it. Although the thickness in particular is not restricted, if the processability in the case of forming the fitness as a film for a package and a barrier layer is taken into consideration, it can be said that the range of 5-100 micrometers is preferred. If mass production nature is taken into consideration, it is desirable to use a long shape film so that the per continuum of the formation and CVD using an organosilicon compound and oxygen gas at least by the vacuum deposition of a silicon oxide layer can be carried out.

[0014]On the transparent base film which consists of the above polymer resin, a silicon oxide layer is first formed with a vacuum deposition method. It has a crevice (pore) uniform [the silicon oxide layer formed by this vacuum deposition method] in that structure, and detailed, and those manufacturing conditions can be chosen broadly. However, if it takes into consideration burying this pore with the resultant of CVD of a next process, a direction with the sufficient chemical reactivity on this surface of pore is convenient. Therefore, especially the thing for which the vacuum deposition layer of a silicon oxide is formed in gaseous helium whose molecular diameter is small also in in non-oxidizing gas atmosphere is preferred.

[0015]Drawing 2 shows an example of the vacuum evaporator concerning formation of the silicon oxide layer in this invention. The vacuum evaporator consists of the supply roll 2 allocated in the chamber 1 and the chamber, the rolling-up roll 3, the cooling roller 4, the auxiliary roll 5, the crucible 6, the electron gun 7, the deflection coil 8, and non-oxidizing gas delivery pipe 9 grade. The feed hopper (not shown) on the inactive gas delivery pipe 9 is arranged between the crucible 6 and the cooling roller 4. The supply roll 2 is first equipped with the roll of a base film made into long shape, and the original fabric conveying path which rolls round via the auxiliary roll 5, the cooling roller 4, and the auxiliary roll 5, and results in the roll 3 is formed. After paying the deposition raw material 13 into the crucible 6 and closing the lid (not shown) of a chamber, it is preferred that below 10^{-3} Torr decompresses an inside to the pressure below 10^{-4} Torr preferably with the vacuum pump 10.

[0016]When this pressure is higher than 10^{-3} Torr, there is much residual gas (mainly H_2O) in a chamber, and it is because it may interfere with formation and its control of the pore by a non-oxidizing gas. Next, while irradiating the deposition raw material in the crucible 6 with an electron beam from the electron gun 7 and making the raw material surface steam-ize, miserable voltinism gas, such as helium, is supplied in a chamber through the flow regulator 12 and the inactive gas delivery pipe 9 from the cylinder 11. Roll round a base film from the supply roll 2 simultaneously, and it is made to run toward the roll 3, and after making a silicon oxide layer form continuously in the lower part of the cooling roller 4 on it, it winds up with the rolling-up roll 3.

[0017]Although the kind and quantity of the non-oxidizing gas supplied in a chamber change with numbers (quantity), sizes, rolling-up speed, vacuum evaporators to be used, etc. of the pore made into the purpose, it is desirable for the speeds of supply of a non-oxidizing gas to be 0.15–1.0 in a mol scaling ratio to the vapor rate of an evaporation material.

[0018]If this ratio is smaller than 0.15, since there is little quantity of a non-oxidizing gas, the case where effective pore in a silicon oxide cannot be formed will arise to the vapor amount of a silicon oxide.

[0019]Since there are too many amounts of non-oxidizing gases that it is 1.0 or more on the contrary to the vapor amount of a silicon oxide, even after performing CVD following formation of the vacuum deposition layer of a silicon oxide, it is because the gas barrier property of the obtained film becomes low.

[0020]Next, how to distribute the oxidized silicon compound containing carbon in the direction of vacuum deposition layer thickness of said silicon oxide uniformly with the CVD method using the steam and oxygen gas of the organosilicon compound at least is explained.

[0021]Drawing 3 shows an example of the CVD system used in order to carry out this invention. The CVD system consists of the chamber 21, the vacuum pump 30, and the material gas feed zone 40. They are allocated by the supply roll 22, the rolling-up roll 23, the cooling roller 24, the auxiliary roll 25, and the electrode 26 in a chamber, and a material gas feed zone. It consists of the oxygen gas bomb 41, the flow regulator 42 for oxygen gas, the raw material heating device 44 to which the organosilicon compound raw material 43 was paid, the flow regulator 45 for organosilicon compound steams, the gas blender 46, and the gas pipe 29 to which these are connected. The magnet (not shown) for there being a gas diffuser (not shown) in the electrode 26 so that material gas can be supplied to the space between an electrode and the grounded cooling roller 24, and generating and maintaining plasma in this space possesses.

[0022]The film roll of the long shape which provided the silicon oxide layer which has detailed pore uniformly in vacuum deposition which was illustrated above, It moves from the rolling-up roll 3 of said vacuum evaporator to the supply roll 22 of a CVD system, After forming the original fabric conveying path which rolls round via the auxiliary roll 25, the cooling roller 24, and the auxiliary roll 25, and results in the roll 23 like the case of vacuum deposition, The lid (not shown) of a chamber is closed and below 10^{-3} Torr decompresses an inside to the pressure below 10^{-4} Torr preferably with the vacuum pump 30.

[0023]Next, with the raw material heating device 44 heating and the steam-ized organosilicon compound raw material 43, At the same time as it mixes with oxygen gas by a predetermined

ratio and supplies the space between the cooling roller 24 and the electrode 26, Apply high frequency voltage to an electrode and generate plasma, and make a raw fabric film convey, the resultant of an organosilicon compound steam and oxygen gas is made to adhere continuously, and it winds up with the rolling-up roll 23.

[0024]Although only the supply system of an organosilicon compound steam and oxygen gas was shown in drawing 3, In addition, since gaseous helium and argon gas for making generating of plasma and maintenance easier are supplied or two or more kinds of organosilicon compound steams are supplied, the supply system of each gas and steam may be put side by side in that case.

[0025]As an organosilicon compound used by this invention, Methyl trimethoxysilane, dimethyldimethoxysilane, trimethylmethoxysilane, Methyl triethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, trimethylethoxysilane, A tetramethoxy silane, a tetraethoxysilane, ethyltrimethoxysilane, They are ethyltriethoxysilane, normal propyltrimethoxysilane, normal butyltrimethoxysilane, isobutyl trimethoxysilane, normal hexyl trimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, tetramethyl disiloxane, hexamethyl disiloxane, etc.

[0026]When performing CVD using the steam and oxygen gas of the organosilicon compounds above at least, character, such as a presentation of a resultant and compactness, changes with the CVD conditions.

[0027]In this invention, it is not necessary to be quantity to the extent that there is no necessity that the resultant by CVD itself polymerizes and solidifies and it film-izes independently.

[0028]The important things in this invention are that carbon remains in a resultant, and that a resultant can go into the pore in the oxidized silicon layer formed by vacuum deposition uniformly, and are choosing a suitable CVD condition according to the vacuum deposition layer of oxidized silicon, etc.

[0029]Although what is called low-temperature plasma CVD was illustrated as CVD and the method and device were explained here, CVD in particular in this invention is not limited to low-temperature plasma CVD.

[0030]The done transparent gas barrier property film has the structure where the barrier layer is laminated on the base film, as shown in drawing 1.

[0031]The following methods were used for evaluation of the transparent gas barrier property film produced by performing it above.

[0032][Component analysis] The ratio of O1S between interfaces with a base film, C1S, and Si2P was calculated from the surface of the obtained transparent gas barrier property film by repeating etching and measurement by Ar ion using Shimadzu 3200 [ESCA].

[0033][Gas barrier property]

– It measured under the conditions of 30 ** and 70%RH using OXTRAN 10/50A made from oxygen gas barrier property MOCON.

– It measured under the conditions of 40 ** and 90%RH using PERMATRAN W6 made from steam barrier property MOCON.

[0034][Tension tolerance] After starting the obtained transparent gas barrier property film in 30 cm in length, and width of 14 cm and pulling to a predetermined distortion (3%, 6%) at a low speed in the length direction, it returned and oxygen gas barrier property and steam barrier property were measured.

[0035]The sealant material which is thermoplastics which is shown below, and which can be heat sealed can be laminated via barrier property adhesives if needed at least in one side by the side of the barrier layer of this invention, and a base film, and it can use as heat-sealing nature resin.

[0036]Specifically, polypropylene of polyethylene and the non-distraction, etc. can be illustrated.

[0037]As thickness of heat-sealing nature resin, although the optimal thickness changes with supplies, it is the range of 10–100 micrometers, and is 15–60 micrometers preferably.

[0038]Although it can choose suitably as a heat-sealing temperature of heat-sealing nature resin with the material to be used, it can heat seal in a temperature requirement (150 ** – 230 **). Especially as a method of forming this heat-sealing nature resin on a barrier layer, it does not limit and the method of laminating coating and the extrusion coating melting film by a coating machine via adhesives, etc. can be illustrated.

[0039]Substrates, such as paper, polyethylene, polypropylene, polyester, polyamide, polyimide, polyethylene terephthalate, and polyethylenenaphthalate, can be used for a supporting substrate layer. It is especially the range of 10–200 micrometers, and does not limit for the thickness.

[0040]And although printing may be performed on the direct transparent gas barrier nature film itself, it may provide in the above-mentioned supporting substrate layer, and the thing to perform on the whole surface or the thing performed in part may not perform printing at all, either.

[0041]

[Example]Next, a concrete example is shown and this invention is explained still in detail.

[Example 1] After equipping the supply roll of a vacuum evaporator with the roll of the long shape film of 12-micrometer-thick polyethylene terephthalate (PET) as a base film first, the inside of a chamber of the vacuum evaporator was decompressed to 1×10^{-5} Torr.

[0042]Next, while making the deposition raw material (30–50-mm massive silicon monoxide) in crucible irradiate, heating a deposition raw material and evaporating the electron beam which supplied the electric power of 15kw to the electron gun, and it was made to generate with a deflection coil, Gaseous helium was introduced at a rate of 0.15 to the vapor rate of oxidized silicon through the gas introduction pipe.

[0043]The value currently beforehand calculated from the weight change of the deposition raw material before and behind the vacuum evaporation in a certain fixed time was used for the vapor rate of oxidized silicon at this time. Next, when conveying the PET film of a substrate at the rate of 2 m/min and putting in the above-mentioned vacuum evaporation atmosphere, the silicon oxide layer containing pore was formed.

[0044]Then, re mounting of the PET film roll which provided the silicon oxide layer containing this pore was carried out to the supply roll of the CVD system, and the inside of the chamber of a CVD system was decompressed to 3×10^{-5} Torr.

[0045]After having made hexamethyl disiloxane heat and evaporate with a raw material heating device as an organosilicon compound on the other hand, adjusting to the flow of 50 cc/min and mixing within the oxygen gas of 1000 cc/min, and a gas blender, it introduced into the chamber from the feed hopper of the electrode surface. The high frequency voltage of 5kw was simultaneously impressed to the electrode, and the space between an electrode and a cooling roller was made to generate plasma.

[0046]The original fabric was made to convey at the rate of 10 m/min from a supply roll after that, on the cooling roller, the resultant of hexamethyl disiloxane and oxygen was established into the vacuum deposition layer of a silicon oxide, it rolled round with a rolling-up roll, and the transparent gas barrier property film was obtained.

[0047]When the presentation (carbon content (several percent atom)) of this transparent gas barrier property film was measured by the aforementioned method, as shown in drawing 4, it turned out that about 15% of carbon is distributed over the thickness direction almost uniformly.

[0048]In drawing 4, the thing with many carbon contents is based on contamination carbon (hydrocarbon) adhering to the outermost surface by etching time 0min.

It is influence of the carbon contained in the PET film of a substrate that the carbon content has increased again henceforth [etching time 9min].

Therefore, from 0.5min to 8.5min will express the carbon content in a barrier layer with between these (i.e., etching time). The measurement result of the measurement result of gas barrier property and tension tolerance was shown in Table 1. This shows that early gas cutoff nature is maintained well, even after pulling to 6%.

[0049][Comparative example 1] In formation of the silicon oxide layer by the vacuum deposition of Example 1, it carries out without introducing gaseous helium and subsequent CVD makes what was performed like Example 1 the comparative example 1.

[0050]The carbon-content distribution about this film was also shown in drawing 4. Unlike Example 1, a lot of carbon existed near the surface (less than 2 min of etching time), but it turned out that it hardly exists in an inside from it.

[0051]Since gaseous helium was not introduced in formation of a vacuum deposition layer, pore hardly exists in a silicon oxide layer, but since the resultant by CVD was not able to go into the

inside, this is considered.

[0052]It pulled with the gas barrier property of this film, and the tolerant measurement result was also shown all over Table 1. Table 1 shows that gas barrier property is falling rapidly by tension, although it excels like Example 1 about early gas barrier property.

[0053]

[Table 1]

| | 蒸着 | CVD | | 初期 | | 3%引張り | | 6%引張り | |
|-------|---------------------|-------|----------------|-------|------|-------|------|-------|------|
| | He/SiO _x | HMDSO | O ₂ | OTR | WVTR | OTR | WVTR | OTR | WVTR |
| 実施例 1 | 0.15 | 50 | 1000 | 3.5 | 2.9 | 3.8 | 3.3 | 4.5 | 4.0 |
| 実施例 2 | 0.50 | 50 | 1000 | 3.1 | 3.2 | 3.6 | 3.8 | 4.7 | 4.3 |
| 実施例 3 | 1.0 | 50 | 1000 | 3.8 | 4.3 | 4.4 | 4.9 | 5.0 | 5.3 |
| 実施例 4 | 0.15 | 100 | 1000 | 3.0 | 2.7 | 3.7 | 3.1 | 4.2 | 4.1 |
| 比較例 1 | 0 | 50 | 1000 | 1.8 | 2.5 | 8.7 | 10.5 | 38.9 | 48.5 |
| 比較例 2 | 2.0 | 50 | 1000 | 52.6 | 54.0 | 120.7 | 54.8 | 150.8 | 55.3 |
| 比較例 3 | — | 50 | 1000 | 150.4 | 55.1 | 165.8 | 54.9 | 182.6 | 55.5 |
| 比較例 4 | 0.15 | — | — | 5.9 | 3.4 | 8.5 | 38.7 | 119.2 | 51.6 |
| 比較例 5 | 0.50 | — | — | 12.4 | 14.8 | 28.7 | 42.6 | 131.4 | 53.8 |
| 比較例 6 | 0 | — | — | 1.3 | 2.5 | 4.8 | 10.5 | 115.3 | 54.0 |
| 比較例 7 | 2.0 | — | — | 48.3 | 30.6 | 57.4 | 48.2 | 126.0 | 58.3 |

[0054]The passage of the following [notes / of Table 1].

* In this table, helium/SiO_x of the column of vacuum evaporation expresses the mole ratio of the introduction amount of helium gas and the amount of evaporation of a silicon oxide in the vacuum deposition of a silicon oxide.

* HMDSO and O₂ of the column of CVD express the introduction amount (cc/min) of hexamethyl disiloxane (HMDSO) in CVD, and oxygen gas again, respectively.

* OTR and WVTR express oxygen gas transmissivity (cc/m² and day-atm) and moisture vapor transmission (g/m² and day), respectively.

[0055][Examples 2-4] In Example 1, what made 100 cc/min the amount of hexamethyl disiloxane which introduces what made what set to 0.50 the amount of gaseous helium introduced into vacuum deposition to the amount of evaporation of a silicon oxide Examples 2 and 1.0 in Example 3 and CVD was made into Example 3.

[0056]Although the carbon-content distribution about these was not illustrated here, it was the same tendency as the case of Example 1 (the carbon content in a barrier layer is almost uniform in a thickness direction). It pulled with the gas barrier property about these, and tolerance was shown all over Table 1, and it pulled compared with early gas barrier property, and degradation was small suppressed even after.

[0057][Comparative examples 2-7]

[0058]What performed the comparative example 2 for what set to 2.0 the amount of gaseous helium introduced into vacuum deposition to the amount of evaporation of a silicon oxide in Example 1, and performed CVD for vacuum deposition to ***** directly on PET of a substrate The comparative example 3 and Example 1, 2 And the comparative example 1 and the thing which did not perform CVD in 2 were set to the comparative example 4, 5, 6, and 7, respectively, and each gas barrier property and tension tolerance were also shown all over Table 1.

[0059]Although carbon-content distribution of the comparative example 2 was the same as distribution of what was shown in the example, early gas barrier property was low. The gas barrier property of the comparative example 3 is almost the same as that [gas] PET film independent of an OTR about 150 cc/m² and day-atm, and WVTR substrate at about 55 (g/m² and day), and it turned out only by CVD that there is almost no gas barrier property.

[0060]In the comparative examples 4-7, gas barrier property all fell rapidly in tension.

[0061]In order to make both early gas barrier property and tension tolerance into the outstanding thing from the above-mentioned example and comparative example so that clearly, introduce the inactive gas of 0.15-1.0 (mole ratio) to the vapor amount of a silicon oxide into the vacuum deposition of a silicon oxide, and pore is formed into the vacuum deposition layer, Then, it is important to obtain the transparent gas barrier property film from which carbon was uniformly distributed over the thickness direction of the silicon oxide layer by using an organosilicon compound steam and oxygen gas at least, and performing CVD under a relevant condition.

[0062]

[Effect of the Invention]As explained in full detail above, when a molecular diameter performs vacuum deposition of a silicon oxide and performs CVD using an organosilicon compound steam and oxygen gas at least continuously under existence of small gaseous helium also in under existence of a non-oxidizing gas, Carbon was able to be uniformly distributed in the direction of vacuum deposition layer thickness of a silicon oxide. While the transparent gas barrier property film produced by doing in this way was excellent in early gas barrier property, there was little degradation of the gas barrier property by modification of tension etc.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

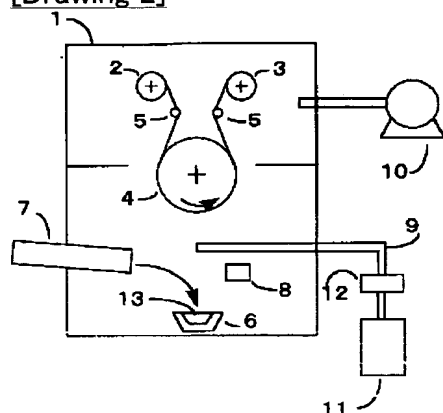
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

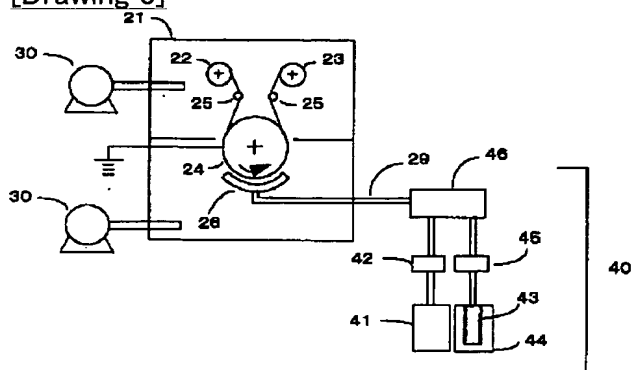
[Drawing 1]



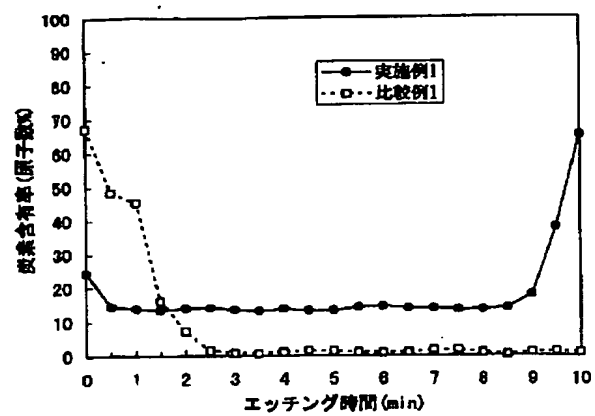
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-6301

(P2000-6301A)

(43) 公開日 平成12年1月11日 (2000. 1. 11)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|-------------------------------------|------|---------------|-------------|
| B 3 2 B 9/00 | | B 3 2 B 9/00 | A 3 E 0 8 6 |
| B 6 5 D 65/18 | | B 6 5 D 65/18 | 4 F 0 0 6 |
| C 0 8 J 7/04 | | C 0 8 J 7/04 | P 4 F 1 0 0 |
| 7/06 | | 7/06 | Z 4 K 0 2 9 |
| C 2 3 C 14/10 | | C 2 3 C 14/10 | 4 K 0 3 0 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願平10-180842

(22) 出願日 平成10年6月26日 (1998. 6. 26)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 宮本 隆司

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 新島 哲也

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

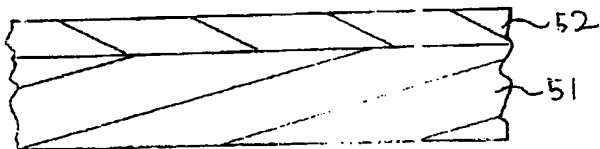
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明ガスバリア性フィルムおよびその製造方法および包装体

(57) 【要約】

【課題】 引張り等の応力に対してもバリア層の割れを抑制し、初期の高いバリア性を維持することが出来る透明ガスバリア性フィルムを提供する。

【解決手段】 透明な高分子樹脂組成物からなる基材フィルムの少なくとも片面に、珪素酸化物を主成分とするバリア層を形成してなる透明ガスバリア性フィルムにおいて、該バリア層の厚さ方向に炭素が均一に分布していることを特徴とする透明ガスバリア性フィルムを提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】透明な高分子樹脂組成物からなる基材フィルムの少なくとも片面に、珪素酸化物を主成分とするバリア層を形成してなる透明ガスバリア性フィルムにおいて、該バリア層の厚さ方向に炭素が均一に分布していることを特徴とする透明ガスバリア性フィルム。

【請求項2】珪素酸化物を主成分とし、厚さ方向に炭素が均一に分布してなるバリア層を有する透明ガスバリア性フィルムの製造方法において、まず珪素酸化物の真空蒸着層を形成し、次いで少なくとも有機珪素化合物の蒸気と酸素ガスとを用いたCVD法によって、炭素を含有する酸化珪素化合物を該珪素酸化物の真空蒸着層の厚さ方向に均一に分布せしめる、といった逐次的にバリア層を形成することを特徴とする透明ガスバリア性フィルムの製造方法。

【請求項3】請求項2に記載の透明ガスバリア性フィルムの製造方法において、珪素酸化物の真空蒸着層の形成を非酸化性ガス雰囲気中で行うことを特徴とした透明ガスバリア性フィルムの製造方法。

【請求項4】請求項2および3に記載の透明ガスバリア性フィルムの製造方法において、珪素酸化物の真空蒸着層の形成を行う際、非酸化性雰囲気ガスがヘリウムガスであることを特徴とした透明ガスバリア性フィルムの製造方法。

【請求項5】請求項1の透明ガスバリア性フィルムのバリア層の上に更にヒートシール層が設けられている事を特徴とする透明ガスバリア性フィルム。

【請求項6】請求項1または請求項5の透明ガスバリア性フィルムのバリア層の反対側の基材フィルムに接着層を介し、もしくは介さず支持基材層が設けられている事を特徴とする透明ガスバリア性フィルム。

【請求項7】請求項1または請求項5または請求項6の透明ガスバリア性フィルムを用いて製袋されて、必要に応じて印刷が施されている事を特徴とする包装体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明な高分子樹脂組成物からなる基材フィルム上に、PVD法やCVD法によってバリア層を設けた透明ガスバリア性フィルムおよびその製造方法に関するものであり、更に詳しくは、食品や医薬品等の実包装に適するように、高度のバリア性と柔軟性とを併せ持った透明ガスバリア性フィルムおよびその製造方法および包装体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、PVD法やCVDによって珪素酸化物からなるバリア層を透明な高分子樹脂組成物からなる基材フィルム上に設けた珪素酸化物積層フィルムは、その優れたバリア性と透明性から、食品や医薬品等の包装材料として好適に用いられてきた。さらに最近では、PVDCなどの塩素系バリア材が環境上の問題から忌避

されていることとも相まって、珪素酸化物積層フィルムに対する期待度は増大しつつある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような珪素酸化物積層フィルムにも問題点があった。それは珪素酸化物層が緻密になりすぎると積層フィルム自身のガスバリア性は優れたものになるものの、珪素酸化物層の柔軟性が低いため、印刷やラミネート等を行って実用的な包装体に加工する過程や内容物の充填、あるいは包装後の取り扱いにおいて、珪素酸化物層に割れが発生し、初期の優れたバリア性を維持出来ないという問題であり、そのため珪素酸化物層上に別途保護コート層を設けたり、折り曲げ等の過度の応力がかかる用途には使用出来ないといった制限があった。

【0004】本発明は上記のような問題点を克服するためになされたもので、引張り等の応力に対してもバリア層の割れを抑制し、初期の高いバリア性を維持することが出来る透明ガスバリア性フィルムを提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記のような目的を達成するため、本発明請求項1に記載の透明ガスバリア性フィルムは、高分子樹脂組成物からなる透明な基材フィルム上に設けた珪素酸化物を主成分とするバリア層の厚さ方向に均一に炭素を分布せしめることを特徴としたものである。緻密で高いバリア性を有する反面、柔軟性に欠ける珪素酸化物からなる膜中に、柔軟性に富む有機成分を均一に分布せしめることで、高度のバリア性と柔軟性とを併せ持たせた。

【0006】また請求項2に記載の透明ガスバリア性フィルムの製造方法は、まず珪素酸化物の真空蒸着層を形成し、次いで少なくとも有機珪素化合物の蒸気と酸素ガスとを用いたCVD法によって、炭素を含有する酸化珪素化合物を該珪素酸化物の真空蒸着層の厚さ方向に均一に分布せしめる、といった逐次的にバリア層を形成することを特徴としたものである。

【0007】請求項3に記載の透明ガスバリア性フィルムの製造方法は、高分子樹脂組成物からなる透明な基材フィルム上への珪素酸化物の真空蒸着層の形成を非酸化性ガス雰囲気中で行うことを特徴としたものである。珪素酸化物の真空蒸着を非酸化性ガスの存在下で行うことで、該珪素酸化物層中に極めて微細な隙間（ボア）を均一に形成することが出来た。またこの微細なボア中に有機成分を含有する酸化珪素化合物を埋め込む際に、少なくとも有機珪素化合物の蒸気と酸素ガスとを用いたCVD法を用いることによって、均一に埋め込む事が出来、バリア層の厚さ方向に均一に炭素を分布せしめることが出来た。

【0008】更に請求項4に記載の透明ガスバリア性フィルムの製造方法は、該非酸化性ガスをヘリウムガスと

したもので、ガス分子径が小さく、不活性のヘリウムガスを用いることで、該珪素酸化物層中に設ける極めて微細な隙間(ボア)の大きさや数(量)の制御を容易にしたものである。

【0009】請求項5に記載の透明ガスバリア性フィルムは、請求項1の透明ガスバリア性フィルムのバリア層の上に更にヒートシール層が設けられている事の特徴とする透明ガスバリア性フィルムである。請求項1の透明ガスバリア性フィルムを用いることによりラミネート時の欠陥発生を最小限に抑える事ができる。

【0010】請求項6に記載の透明ガスバリア性フィルムは、請求項1または請求項5の透明ガスバリア性フィルムのバリア層の反対側の基材フィルムに接着層を介し、もしくは介さず支持基材層が設けられている事の特徴とする透明ガスバリア性フィルムである。請求項1の透明ガスバリア性フィルムを用いることによりラミネート時の欠陥発生を最小限に抑える事ができる。

【0011】請求項7に記載の透明ガスバリア性フィルムは、請求項1または請求項5または請求項6の透明ガスバリア性フィルムを用いて製袋されて、必要に応じて印刷が施されている事の特徴とする包装体である。請求項1の透明ガスバリア性フィルムを用いることにより欠陥が発生しにくい包装体となるとともに、内容物のガスバリアによる製品の劣化を最小限に抑える事ができる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的な実施の形態について説明する。

【0013】本発明において用いられる高分子樹脂からなる透明な基材フィルムとしては、通常包装用フィルムとして良く用いられる透明な高分子フィルム、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、二軸延伸ポリプロピレン(OPP)、二軸延伸ナイロン(ONy)等機械的強度、寸法安定性を有するものであり、平滑性が優れ、且つ添加剤の量が少ないフィルムが好ましい。また、この透明な高分子フィルムの表面に、バリア層との密着性を良くするための前処理として、コロナ処理、低温プラズマ処理、イオンボンバード処理等が施されていても良く、さらに薬品処理、溶剤処理等が施されていても良い。また、その厚さは特に制限されるものではないが、包装用フィルムとしての適性、バリア層を形成する場合の加工性を考慮すると、5~100 μ mの範囲が好ましいと言える。また、量産性を考慮すれば、珪素酸化物層の真空蒸着による形成および少なくとも有機珪素化合物と酸素ガスをを用いたCVDが連続的に出来るように、長尺状フィルムを用いることが望ましい。

【0014】上記のような高分子樹脂からなる透明な基材フィルム上に、まず珪素酸化物層を真空蒸着法によって形成する。この真空蒸着法によって形成される珪素酸化物層はその構造中に均一で微細な隙間(ボア)を有するもので、その製造条件は広範囲に選択が可能である。

しかし、次工程のCVDの反応生成物によってこのボアを埋めることを考慮すると、このボア表面の化学的反応性が良い方が好都合である。そのため、珪素酸化物の真空蒸着層の形成を非酸化性ガス雰囲気中、中でも分子径が小さいヘリウムガス中で行うことが特に好ましい。

【0015】図2は本発明における珪素酸化物層の形成に係わる真空蒸着装置の一例を示したものである。真空蒸着装置はチャンバー1、チャンバー内に配設された供給ロール2、巻取りロール3、冷却ロール4、補助ロール5、増埒6、電子銃7、偏向コイル8、非酸化性ガス供給パイプ9等からなっており、不活性ガス供給パイプ9上の供給口(図示せず)は増埒6と冷却ロール4との間に配置されている。まず供給ロール2に長尺状にした基材フィルムのロールを装着し、補助ロール5、冷却ロール4、補助ロール5を経由して巻取りロール3に至る原反搬送パスを形成する。また増埒6中には蒸着原料13を入れ、チャンバーの蓋(図示せず)を閉じた後、内部を真空ポンプ10により 10^{-3} Torr以下、好ましくは 10^{-4} Torr以下の圧力まで減圧することが好ましい。

【0016】この圧力が 10^{-3} Torrより高いとチャンバー内の残留ガス(主として H_2O)が多く、非酸化性ガスによるボアの形成とその制御に支障をきたすことがあるためである。次に電子銃7から電子線を増埒6内の蒸着原料に照射して原料表面を蒸気化させるとともに、ヘリウム等の非酸化性ガスをポンプ11から流量調整器12、不活性ガス供給パイプ9を通じてチャンバー内に供給する。また同時に基材フィルムを供給ロール2から巻取りロール3に向かって走行させ、その上に冷却ロール4の下部において珪素酸化物層を連続的に形成させた後、巻取りロール3によって巻き上げる。

【0017】チャンバー内に供給する非酸化性ガスの種類と量は、目的とするボアの数(量)、大きさ、巻取り速度および用いる真空蒸着装置等によって異なってくるが、蒸発原料の蒸発速度に対し、非酸化性ガスの供給速度がモル換算比で0.15~1.0であることが望ましい。

【0018】この比が0.15より小さいと珪素酸化物の蒸気量に対して非酸化性ガスの量が少ないために、珪素酸化物中に有効なボアを形成出来ない場合が生じる。

【0019】反対に1.0以上であると珪素酸化物の蒸気量に対して非酸化性ガス量が多すぎるため、珪素酸化物の真空蒸着層の形成に続いてCVDを行った後でさえ、得られたフィルムのガスバリア性が低くなるためである。

【0020】次に少なくとも有機珪素化合物の蒸気と酸素ガスをを用いたCVD法によって、炭素を含有する酸化珪素化合物を前記珪素酸化物の真空蒸着層の厚さ方向に均一に分布させる方法について説明する。

【0021】図3は本発明を実施する為に用いられるC

VD装置の一例を示したものである。CVD装置はチャンパー21、真空ポンプ30、および原料ガス供給部40とからなっており、チャンパー内には供給ロール22、巻取りロール23、冷却ロール24、補助ロール25、電極26が配設され、原料ガス供給部は、酸素ガスポンプ41、酸素ガス用流量調整器42、有機珪素化合物原料43を入れた原料加熱装置44、有機珪素化合物蒸気用流量調整器45、ガス混合器46、およびこれらを結ぶガスパイプ29からなっている。電極26には原料ガスを電極と接地された冷却ロール24との間の空間に供給出来るようにガス吹き出し口(図示せず)があり、またこの空間内でプラズマを発生、維持するための磁石(図示せず)が具備されている。

【0022】上記に例示したような真空蒸着において、微細なボアを均一に有する珪素酸化物層を設けた長尺状のフィルムロールを、前記真空蒸着装置の巻取りロール3からCVD装置の供給ロール22に移し、真空蒸着の場合と同様に、補助ロール25、冷却ロール24、補助ロール25を経由して巻取りロール23に至る原反搬送パスを形成した後、チャンパーの蓋(図示せず)を閉じ、内部を真空ポンプ30により 10^{-3} Torr以下、好ましくは 10^{-4} Torr以下の圧力まで減圧する。

【0023】次に原料加熱装置44によって加熱、蒸気化した有機珪素化合物原料43を、所定の比率で酸素ガスと混合し、冷却ロール24と電極26との間の空間に供給すると同時に、電極に高周波電圧を加えてプラズマを発生させ、原反フィルムを搬送させて連続的に有機珪素化合物蒸気と酸素ガスとの反応生成物を付着させて、巻取りロール23によって巻き上げる。

【0024】図3には有機珪素化合物蒸気と酸素ガスの供給系のみを示したが、この他プラズマの発生、維持をより容易にするためのヘリウムガスやアルゴンガスを供給したり、2種類以上の有機珪素化合物蒸気を供給することもあり、その場合にはそれぞれのガスや蒸気の供給系を併設することもある。

【0025】本発明で用いられる有機珪素化合物としては、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ノルマルプロピルトリメトキシシラン、ノルマルブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ノルマルヘキシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン等である。

【0026】少なくとも上記のような有機珪素化合物の蒸気と酸素ガスとを用いてCVDを行う場合、そのCVD条件によって反応生成物の組成や緻密性等の性質が異なってくる。

【0027】本発明においては、CVDによる反応生成物自身が重合、固化する必要は無く、また単独で膜化するほどの量である必要もない。

【0028】本発明において重要なことは、反応生成物中に炭素が残存していることと真空蒸着によって形成された酸化珪素層中のボアに反応生成物が均一に入って行けることであり、酸化珪素の真空蒸着層等に合わせて適切なCVD条件を選択することである。

【0029】ここではCVDとしていわゆる低温プラズマCVDを例示し、その方法と装置について説明したが、本発明におけるCVDは、特に低温プラズマCVDに限定されるものではない。

【0030】出来上がった透明ガスバリア性フィルムは、図1に示した様に、基材フィルムの上にバリア層が積層されている構造となっている。

【0031】上記のようにして得られた透明ガスバリア性フィルムの評価には以下の方法を用いた。

【0032】〔組成分析〕島津製作所製のESCA3200を用い、Arイオンによるエッチングと測定とを繰り返すことによって、得られた透明ガスバリア性フィルムの表面から基材フィルムとの界面の間でのO1S, C1S, Si2Pの比を求めた。

【0033】〔ガスバリア性〕

・酸素ガスバリア性

MOCON社製のOXTRAN 10/50Aを用い、30℃、70%RHの条件の下で測定した。

・水蒸気バリア性

MOCON社製のPERMATRAN W6を用い、40℃、90%RHの条件の下で測定した。

【0034】〔引張り耐性〕得られた透明ガスバリア性フィルムを長さ30cm、幅1.4cmに切り出し、長さ方向に低速で所定の歪み(3%, 6%)まで引張った後、元に戻して酸素ガスバリア性と水蒸気バリア性を測定した。

【0035】本発明のバリア層側、基材フィルム側の少なくとも一方に以下に示すヒートシール可能な熱可塑性材料であるシーラント材料を必要に応じてバリア性接着剤を介してラミネートしてヒートシール性樹脂として用いることができる。

【0036】具体的には、ポリエチレン、無伸延のポリプロピレン等が例示できる。

【0037】ヒートシール性樹脂の厚みとしては、用途により最適厚みは異なるが、10~100μmの範囲であり、好ましくは15~60μmである。

【0038】ヒートシール性樹脂のヒートシール温度としては、用いる材料により適宜選択することができるが、150℃~230℃の温度範囲でヒートシールできる。このヒートシール性樹脂をバリア層上に形成する方法としては、特に限定するものではなく、コーターによるコーティングや押し出しコーティング溶融フィルムを

接着剤を介して積層する方法等が例示できる。

【0039】支持基材層は、紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の基材を用いる事ができる。その厚みについては10～200 μ mの範囲であって特に限定するものではない。

【0040】そして、印刷は直接透明ガスバリア性フィルム自体に行なってもよいが、上記支持基材層に設けるものであってもよく、印刷は全面に行なうものでも、一部に行なうものでも、全く行なわないものでも良い。

【0041】

【実施例】次に具体的な実施例を示し、本発明を更に詳細に説明する。

〔実施例1〕まず基材フィルムとして厚さ12 μ mのポリエチレンテレフタレート(PET)の長尺状フィルムのロールを真空蒸着装置の供給ロールに装着した後、真空蒸着装置のチャンバー内部を1 $\times 10^{-5}$ Torrまで減圧した。

【0042】次に、電子銃に15kwの電力を供給して発生させた電子線を、偏向コイルによって坩堝内の蒸着原料(30～50mmの塊状の酸化珪素)に照射させ、蒸着原料を加熱、蒸発させるとともに、ガス導入パイプを通じてヘリウムガスを酸化珪素の蒸発速度に対して0.15の割合で導入した。

【0043】この時の酸化珪素の蒸発速度は、ある一定時間における蒸着前後の蒸着原料の重量変化から求めていた値を用いた。次に基材のPETフィルムを2m/minの速度で搬送し、上記蒸着雰囲気中の曝すことによって、ボアを含む珪素酸化物層を形成した。

【0044】続いて、このボアを含有する珪素酸化物層を設けたPETフィルムロールをCVD装置の供給ロールに再装着し、CVD装置のチャンバー内を3 $\times 10^{-5}$ Torrまで減圧した。

【0045】一方有機珪素化合物としてヘキサメチルジシロキサンを原料加熱装置によって加熱、気化させ50cc/minの流量に調整し、1000cc/minの酸素ガスとガス混合器内で混合した後、電極表面の供給口からチャンバー内へ導入した。同時に電極に5kwの高周波電圧を印加し、電極と冷却ロールとの間の空間に

プラズマを発生させた。

【0046】その後原反を供給ロールから10m/minの速度で搬送させ、冷却ロール上で、ヘキサメチルジシロキサンと酸素との反応生成物を珪素酸化物の真空蒸着層中に設け、巻取りロールによって巻取り、透明ガスバリア性フィルムを得た。

【0047】この透明ガスバリア性フィルムの組成(炭素含有率(原子数%))を前記の方法で測定したところ、図4に示したように、厚さ方向に約15%の炭素がほぼ均一に分布していることが分かった。

【0048】図4において、エッチング時間0minで炭素量が多いのは、最表面に付着している汚染炭素(炭化水素)によるものであり、エッチング時間9min以降で再び炭素量が多くなっているのは基材のPETフィルム中に含まれている炭素の影響である。従ってこれらの間、すなわちエッチング時間で0.5minから8.5minまでがバリア層中の炭素量を表していることになる。またガスバリア性および引張り耐性の測定結果の測定結果を表1に示した。これより、6%まで引張った後でさえ、初期のガス遮断性が良く維持されていることが分かる。

【0049】〔比較例1〕実施例1の真空蒸着による珪素酸化物層の形成において、ヘリウムガスを導入せずに行い、その後のCVDは実施例1と同様に行ったものを比較例1とする。

【0050】このフィルムについての炭素含有量分布も図4に示した。実施例1と異なって、炭素は表面近く(エッチング時間2min以内)に多く存在したが、それより内部には殆ど存在していないことが分かった。

【0051】これは、真空蒸着層の形成においてヘリウムガスを導入しなかったため、珪素酸化物層中にボアが殆ど存在せず、CVDによる反応生成物がその内部に入っていけなかったためと考えられる。

【0052】また、このフィルムのガスバリア性と引張り耐性の測定結果についても表1中に示した。表1より、初期のガスバリア性に関しては実施例1と同様に優れているものの、引張りによって急激にガスバリア性が低下していることが分かる。

【0053】

【表1】

| | 蒸着 | CVD | | 初期 | | 3%引張り | | 5%引張り | |
|-------|---------------------|-------|----------------|-------|------|-------|------|-------|------|
| | He/SiO _x | HMDSO | O ₂ | OTR | WVTR | OTR | WVTR | OTR | WVTR |
| 実施例 1 | 0.15 | 50 | 1000 | 3.5 | 2.9 | 3.8 | 3.3 | 4.5 | 4.0 |
| 実施例 2 | 0.50 | 50 | 1000 | 3.1 | 3.2 | 3.6 | 3.8 | 4.7 | 4.3 |
| 実施例 3 | 1.0 | 50 | 1000 | 3.8 | 4.3 | 4.4 | 4.9 | 5.0 | 5.3 |
| 実施例 4 | 0.15 | 100 | 1000 | 3.0 | 2.7 | 3.7 | 3.1 | 4.2 | 4.1 |
| 比較例 1 | 0 | 50 | 1000 | 1.8 | 2.5 | 8.7 | 10.5 | 38.9 | 48.5 |
| 比較例 2 | 2.0 | 50 | 1000 | 52.6 | 54.0 | 120.7 | 54.8 | 150.8 | 55.3 |
| 比較例 3 | — | 50 | 1000 | 150.4 | 55.1 | 165.8 | 54.9 | 182.6 | 55.5 |
| 比較例 4 | 0.15 | — | — | 5.9 | 3.4 | 8.5 | 38.7 | 119.2 | 51.6 |
| 比較例 5 | 0.50 | — | — | 12.4 | 14.3 | 28.7 | 42.6 | 131.4 | 53.8 |
| 比較例 6 | 0 | — | — | 1.3 | 2.5 | 4.8 | 10.5 | 115.3 | 54.0 |
| 比較例 7 | 2.0 | — | — | 43.3 | 30.6 | 57.4 | 48.2 | 126.0 | 58.3 |

【0054】表1の註釈は以下の通り。

※この表において蒸着の欄のHe/SiO_xは珪素酸化物の真空蒸着におけるHeガスの導入量と珪素酸化物の蒸発量とのモル比を表している。

※またCVDの欄のHMDSOとO₂はそれぞれCVDにおけるヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)と酸素ガスの導入量(cc/min)を表している。

※OTR、WVTRはそれぞれ酸素ガス透過率(cc/m²・day・atm)、水蒸気透過率(g/m²・day)を表している。

【0055】〔実施例2～4〕実施例1において、真空蒸着中に導入するヘリウムガス量を珪素酸化物の蒸発量に対して0.50としたものを実施例2、1.0としたものを実施例3、またCVDにおいて導入するヘキサメチルジシロキサン量を100cc/minとしたものを実施例3とした。

【0056】これらについての炭素含有量分布はここでは図示していないが、実施例1の場合と同じ傾向(バリア層中の炭素量が厚さ方向でほぼ均一)であった。またこれらについてのガスバリア性と引張り耐性も表1中に示したが、初期のガスバリア性に比べて引張り後も劣化が小さく抑えられていた。

【0057】〔比較例2～7〕

【0058】実施例1において、真空蒸着中に導入するヘリウムガス量を珪素酸化物の蒸発量に対して2.0としたものを比較例2、真空蒸着を行わずに基材のPET上に直接CVDを行ったものを比較例3、また実施例1、2、および比較例1、2においてCVDを行わなかったものをそれぞれ比較例4、5、6、7とし、それぞれのガスバリア性および引張り耐性も表1中に示した。

【0059】比較例2の炭素含有量分布は実施例1に示したものの分布と同様であったが、初期のガスバリア性が低かった。また比較例3のガスバリア性は、OTR約150cc/m²・day・atm、WVTR約55(g/m²・day)で基材のPETフィルム単独でのガス

バリア性とほぼ同じであり、CVDだけではガスバリア性が殆どないことが分かった。

【0060】比較例4～7においてはいずれも引張りにおいて急激にガスバリア性が低下した。

【0061】上記した実施例および比較例から明白なように、初期のガスバリア性および引張り耐性をともに優れたものにするためには、珪素酸化物の真空蒸着中に珪素酸化物の蒸気量に対して0.15～1.0(モル比)の不活性ガスを導入してその真空蒸着層中にボアを形成し、続いて少なくとも有機珪素化合物蒸気と酸素ガスとを用い、適切な条件下においてCVDを行うことで、珪素酸化物層の厚さ方向に均一に炭素が分布した透明ガスバリア性フィルムを得ることが重要である。

【0062】

【発明の効果】以上詳述したように、非酸化性ガスの存在下、中でも分子径が小さいヘリウムガスの存在下において珪素酸化物の真空蒸着を行い、続いて少なくとも有機珪素化合物蒸気と酸素ガスとを用いたCVDを行うことによって、珪素酸化物の真空蒸着層の厚さ方向に均一に炭素を分布させることができた。またこのようにして得られた透明ガスバリア性フィルムは初期のガスバリア性に優れるとともに、引張り等の変形によるガスバリア性の劣化が少ないものであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の透明ガスバリア性フィルムの一例を示す断面模式図である。

【図2】本発明の珪素酸化物層の形成に係わる真空蒸着装置の一例を示す断面模式図である。

【図3】本発明のCVD法の実施に係わるCVD装置の一例を示す断面模式図である。

【図4】実施例1および比較例1の透明ガスバリア性フィルムのバリア層中の炭素含有率を示した組成分布図である。

【符号の説明】

1 真空蒸着チャンバー

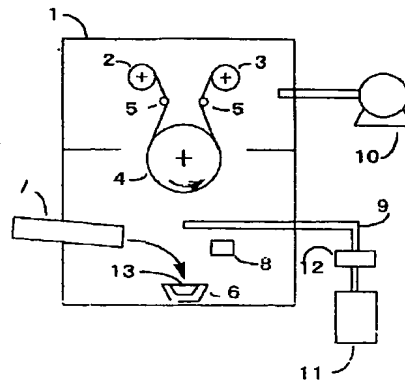
- 2 供給ロール
- 3 巻取りロール
- 4 冷却ロール
- 5 補助ロール
- 6 坩堝
- 7 電子銃
- 8 偏向コイル
- 9 非酸化性ガス供給パイプ
- 10 真空ポンプ
- 11 不活性ガスボンベ
- 12 流量調整器
- 13 蒸着原料
- 21 CVDチャンバー
- 22 供給ロール

- 23 巻取りロール
- 24 冷却ロール
- 25 補助ロール
- 26 電極
- 30 真空ポンプ
- 40 原料ガス供給部
- 41 酸素ガスボンベ
- 42 酸素ガス用流量調整器
- 43 有機珪素化合物原料
- 44 原料加熱装置
- 45 有機珪素化合物蒸気用流量調整器
- 46 ガス混合器
- 51 基材フィルム
- 52 バリア層

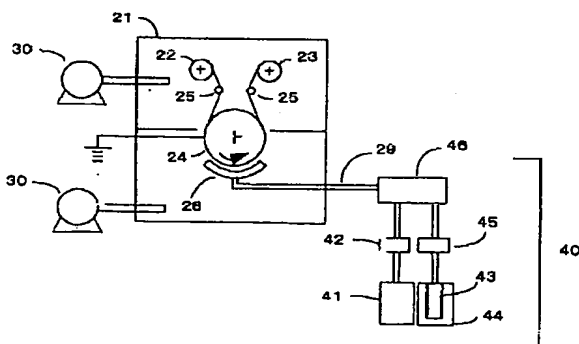
【図1】



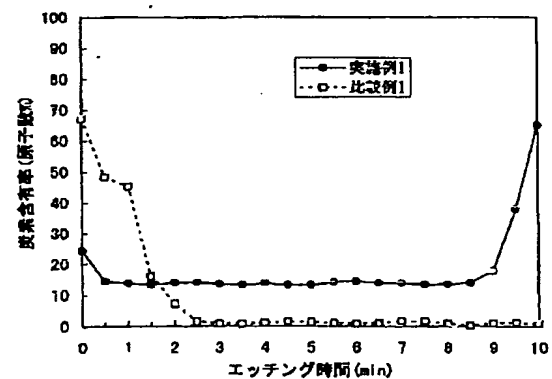
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C23C 16/42

識別記号

FI
C23C 16/42

(参考)

(8) 特開2000-6301(P2000-6301A)

Fターム(参考) 3E086 AA23 AC07 AD01 BA15 BA40
BB01 BB22 BB62 BB90 CA01
CA28
4F006 AA35 AB76 BA05 DA01
4F100 AA20B AA20C AA36B AA36C
AK01A AK42 AL05A AR00B
AR00C AR00D AR00E AT00E
BA02 BA03 BA04 BA05 BA06
BA07 BA10B BA10C BA10D
BA10E BA13 CB00 EH661
EH662 GB15 JD01 JD01B
JD01C JL12D JL12E JN01
JN01A
4K029 AA11 AA25 BA46 BC00 BC08
CA01 DB05 EA05 FA07 GA03
4K030 AA06 AA09 AA14 BA27 CA07
FA03 GA14 HA04 LA01 LA24